

GRANULAR ADSORBENT HAVING IMPROVED FLUSHING PROPERTIES

Patent Number: ☐ US5139693
Publication date: 1992-08-18
Inventor(s): VOGT GUENTHER (DE); WILMS ELMAR (DE); PIOCH LOTHAR (DE)
Applicant(s): HENKEL KGAA (DE)
Requested Patent: ☐ WO8912087
Application Number: US19900623967 19901203
Priority Number(s): DE19883818829 19880603
IPC Classification: C11D9/00
EC Classification: C11D3/12G2F, C11D3/20E1, C11D3/37C68, C11D17/06H
Equivalents: ☐ DE3818829, ☐ OK272790, ☐ EP0344629, B1, ☐ EP0424403 (WO8912087), ES2047059T, JP2633045B2, JP3504734T, KR9612274

Abstract

PCT No. PCT/EP89/00587 Sec. 371 Date Dec. 3, 1990 Sec. 102(e) Date Dec. 3, 1990 PCT Filed May 26, 1989 PCT Pub. No. WO89/12087 PCT Pub. Date Dec. 14, 1989. A granular mixture produced by spray drying of (a) 45 to 75% by weight zeolite, (b) 1 to 6% by weight of a water soluble soap of substantially saturated C12-18 fatty acids, (c) 1 to 12% by weight homopolymers or copolymers of acrylic acid, methacrylic acid or maleic acid or water-soluble salts thereof, expressed as sodium salt, (d) 0 to 25% by weight sodium sulfate, (e) 0 to 5% by weight surfactants of the nonionic polyglycol ether derivative type, (f) 10 to 22% by weight water, has an average particle size of 0.2 to 1.2 mm and an apparent density of 350 to 680 g/l. The product, which may be used as a detergent additive, has a high adsorption capacity for liquid to paste-form detergent constituents, more particularly nonionic surfactants, and improved flushing behavior when used in domestic washing machines.

Data supplied from the esp@cenet database - l2

⑫ 公表特許公報(A)

平3-504734

⑬ 公表 平成3年(1991)10月17日

⑭ Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	部門(区分)
C 11 D 17/06		7614-4H	予備審査請求 有	3(3)
B 01 J 20/22		6939-4G		
C 11 D 10/04	C	※		

(全 11 頁)

⑮ 発明の名称 フラッシング特性の向上した粒状吸着剤

⑯ 特 願 平1-505506
⑰ 出 願 平1(1989)5月26日

⑱ 翻訳文提出日 平2(1990)12月3日
⑲ 国際出願 PCT/EP89/00587
⑳ 国際公開番号 WO89/12087
㉑ 国際公開日 平1(1989)12月14日

優先権主張 ㉒ 1988年6月3日 ㉓ 西ドイツ(DE) ㉔ P3818829.5

⑳ 発 明 者 ヴイルムス、エルマール ドイツ連邦共和国 デイ-4047 ドルマーゲン 5、メラナルシ
ユトラアセ 22番

㉑ 出 願 人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエ
ン、ドイツ連邦共和国 デイ-4000 デュッセルドルフ-ホルトハウゼン、ヘンケルシユトラアセ 67番

㉒ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. (a)ゼオライトNaA型結合水含有カチオン交換性微結晶性合成ナトリウムアルミノシリケートおよびそれとゼオライトNaXとの混合物45〜75重量%(無水物基準)、

(b)実質的飽和C₁₈...脂肪酸から誘導されたナトリウム及び/又はカリウム石鹸型の石鹸1〜6重量%、

(c)アクリル酸、メタクリル酸及び/又はマレイン酸のホモポリマーまたはコポリマーおよびその水溶性塩(ナトリウム塩として)1〜12重量%、

(d)硫酸ナトリウム0〜25重量%、

(e)ポリグリコールエーテル基を有する非イオン性界面活性剤0〜5重量%、および

(f)水10〜24重量%

を含んでなり、平均粒子寸法が0.2〜1.2 μ m、粒子寸法0.05 μ m以下のフラクシオンが1重量%以下、粒子寸法2 μ m以上のフラクシオンが6重量%未満および見掛け密度が350〜680g/lである

り、洗剤および清浄剤の液状ないしペースト状成分に対する吸着能が高くクラッキング挙動の向上した粒状吸着剤。

2. 成分(a)を50〜70重量%、特に55〜68重量%含む請求項1記載の吸着剤。

3. 成分(b)を1.5〜5重量%、特に2〜4重量%含む請求項1または2記載の吸着剤。

4. 成分(c)を1.5〜8重量%、特に2〜5重量%含む請求項1〜3のいずれかに記載の吸着剤。

5. 成分(d)を0.5〜22重量%、特に3〜20重量%含む請求項1〜4のいずれかに記載の吸着剤。

6. 成分(e)を0〜4重量%、好ましくは0.3〜3重量%含む請求項1〜5のいずれかに記載の吸着剤。

7. 少なくとも80重量%、特に少なくとも90重量%の粒子の寸法が0.1〜1.2 μ mであり、粒子寸法が0.1〜0.05 μ mのフラクシオンが3重量%を超えない、特に1重量%以下であり、粒子寸法が1.2〜2 μ mのフラクシオンが10重量%を超えない、特に5

重量%を超えない請求項1〜6のいずれかに記載の吸着剤。

8. 成分(b)が、少なくとも75重量%は飽和しているC,...,脂肪族のナトリウム石鹸を含んでなる請求項1〜7のいずれかに記載の吸着剤。

9. 成分(c)が、ポリアクリル酸またはそれとマレイン酸とのコポリマーを含んでなる請求項1〜8のいずれかに記載の吸着剤。

10. 最終の処理生成物を基準にして10〜35重量%の少なくとも一種の非イオン性界面活性剤が含まれた請求項1〜9のいずれかに記載の吸着剤。

11. 非イオン性界面活性剤が、水に不溶性または黄溶性の疎水性含有化合物と混合されている請求項10記載の吸着剤。

12. 成分(a)〜(c)、および要すれば(d)および(e)からなり、無水物成分含量が40〜55重量%である水性スラリーをノズルにより塔に噴入し、入口温度150〜280℃および出口温度50〜120℃の乾燥ガスにより145℃で8〜18重量%を除去することのできる水分含量に乾燥することを特徴とする請求項1〜9のい

れかに記載の吸着剤の製造方法。

13. 吸着乾燥吸着剤を液状または熔融非イオン性界面活性剤または界面活性剤混合物と混合することを特徴とする、請求項1〜12のいずれかに記載の非イオン性界面活性剤を含浸した吸着剤の製造方法。

14. 請求項10または11記載の含浸吸着剤を含むことを特徴とする、粉末状ないし粒状の珪酸塩非含有ないし珪酸塩含有洗剤。

明 細 書

フラッシング特性の向上した粒状吸着剤

本発明は、洗剤および洗浄剤の液状ないしペースト状成分、特に液状非イオン性界面活性剤または加熱により熔融する非イオン性界面活性剤に対する吸着能の高い粒状吸着剤であって、珪酸塩非含有または珪酸塩含有洗剤および洗浄剤に用いるのに非常に適している吸着剤に関する。それは、かなり改良されたフラッシング特性を示す、すなわち、自動洗濯機の分配コンパートメント内にいかなる不溶残渣も残さず、さらに、そのような分配コンパートメント内の洗剤混合物のフラッシング特性を改良する。

非イオン性界面活性剤は、非常に高度の洗浄力を有し、そのために低温洗剤または60℃洗剤に用いるのに特に適していることが知られている。しかしながら、噴霧乾燥塔の排出空気において過剰のブルーミング(bluing)が発生し、不適当な流動特性を有する噴霧乾燥粉末が強るので、噴霧乾燥による一般的な洗剤製造において、その含量を8〜10重量%を大きく越えて増すことはできない。従って、液状または熔融非イオン性界面活性剤が予め噴霧乾燥された

粉末に混合により適用されるまたはキャリア物質表面に噴霧されるプロセスが開発された。ばらばらの、特に噴霧乾燥された珪酸塩、ホウ酸塩または過ホウ酸塩、ナトリウムアルミノシリケート(ゼオライト)、二酸化珪素(エアロセル(Aerosil))、または前もって特別に調整された例えば炭酸ナトリウムと重炭酸ナトリウムの混合物がキャリア物質として提案されているが、残念なことに既知の吸着剤は全て不利益を有する。珪酸塩はその富栄養化特性故に好ましくないことが多い。ホウ酸塩、むしろ過ホウ酸塩は、液体に対して限定された吸着能しか有さない。同じことが微粉末ゼオライトにも当てはまるが、不活性成分としての珪藻土およびエアロセルのような特別の吸着剤は洗浄効果に何も貢献しない。

複数の成分から成り通常噴霧乾燥により製造される吸着剤キャリア粒子が、例えば、米国特許第3,849,327号、同第3,886,098号、同第3,838,027号および同第4,269,722号(西ドイツ特許27 42 683)から知られる。しかしながら、特に非イオン性界面活性剤の吸着のために開発されたこれらの

キャリアー粒子は、その利用可能性を制限する炭酸塩を多量に含む。炭酸塩非含有キャリアー粒子が、西ドイツ特許32 06 265から知られる。それは、25～52%の炭酸ナトリウムまたは炭酸水素塩、10～50%のゼオライト、0～18%の炭酸ナトリウムおよび1～20%のベントナイトまたは0.05～2%のポリアクリレートを含んでなる。しかしながら、高含量の炭酸塩は硬水中での炭酸カルシウムの形成、および織物繊維および洗濯機の加熱要素への付着物形成を促進する。さらに、上記キャリアー粒子の吸着性は限界がある。混合により適用される液状または粘性非イオン性界面活性剤の含量が25重量%を超えると、生成物の流動特性はかなり低下し、30重量%を超えると不満足なものとなる。

ヨーロッパ特許184 794 (米国特許第4,707,290号)は、液状ないしペースト状洗剤成分、特に非イオン性界面活性剤を高%含量で吸着することができ、(無水物基準で)60～80重量%のゼオライト、0.1～8重量%の炭酸ナトリウム、3～15重量%のアクリル酸、メタクリル酸及び/又はマレイン酸のホモまた

(b)実質的飽和C₁₂...脂肪酸から誘導されたナトリウム及び/又はカリウム石鹸型の石鹸1～6重量%、

(c)アクリル酸、メタクリル酸及び/又はマレイン酸のホモポリマーまたはコポリマーおよびその水溶性塩(ナトリウム塩として)1～12重量%、

(d)炭酸ナトリウム0～25重量%、

(e)ポリグリコールエーテル基を有する非イオン性界面活性剤0～5重量%、および

(f)水10～24重量%を含んでなり、平均粒子寸法が0.2～1.2 μ m、粒子寸法0.05 μ m以下のフラクションが1重量%以下、粒子寸法2 μ m以上のフラクションが5重量%未満および見掛け密度が350～680g/lであり、洗剤および清浄剤の液状ないしペースト状成分に対する吸着能が高くフラッシング挙動の向上した粒状吸着剤を提供する。

成分(a)は45～75重量%、好ましくは50～70重量%、より好ましくは55～68重量%の量で存在し、好ましくはゼオライ

トはコポリマー、8～18重量%の水、および要すれば5重量%までの非イオン性界面活性剤を含んでなり、噴霧乾燥により得ることのできる粒状吸着剤を記載している。実際、分配コンパートメントの設計の劣る洗濯機において、フラッシング相において生成物が完全に溶解せず、残渣が残る。この低下したフラッシング 効率は、問題の粒子そのものにより示されるのみならず、洗剤の他の粉末状成分の溶解性またはむしろフラッシング挙動にも影響を与え得る。その結果、このような粉末成分が混合物中に更に存在する場合、基本的に良好なフラッシング特性を有する粉末混合物の全体としてのフラッシング挙動が低下する。

従って、本発明の課題は、上記不利益のいずれをも有さず、高い吸着能を示し、向上したフラッシング挙動を示す粒状吸着剤を提供することにある。すなわち、本発明は、

(a)ゼオライトNaA型結合水含有カチオン交換性陰性合成ナトリウムアルミノシリケートおよびそれとゼオライトNaXとの混合物45～75重量%(無水物基準)、

トA型の結合水を含む合成ナトリウムアルミノシリケートを含んでなる。ゼオライトNaXの含量が30%以下、特に20%以下であることが最も良いゼオライトNaAとNaXとの混合物を使用することもできる。好適なゼオライトは30ミクロンより粒子寸法の大きな粒子を含まず、ゼオライトの少なくとも80%は寸法が10ミクロン以下の粒子からなる。その平均粒子寸法[コウルター・カウンタ法(Coulter Counter method)により測定された容積分布]は1～10ミクロンである。DE 24 12 837により決定されたそのカルシウム結合性は100～200mgCaO/gである。ゼオライトは、さらにその製造に由来する過剰のアルカリを含み得る。

成分(b)は、C₁₂...、好ましくはC₁₂...脂肪酸およびそれとオレイン酸との混合物から誘導された水溶性石鹸、好ましくはナトリウム石鹸であり、その場合、飽和脂肪酸含量を少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも75重量%とすべきである。例は、ヤシ油、獸脂および水素化ナタネ油脂肪酸、水素化魚油脂肪酸およびそれらの混合物の石鹸である。その含量は1.0～6重量%、好ま

しくは1.5~5重量%、より好ましくは2~4重量%である。

成分(c)はカルボン酸のホモポリマー及び/又はコポリマーまたはそのナトリウム若しくはカリウム塩であり、ナトリウム塩が好ましい。適当なホモポリマーは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸およびポリマレイン酸である。適当なコポリマーは、アクリル酸とメタクリル酸のコポリマー、およびアクリル酸、メタクリル酸またはマレイン酸と、ビニルメチルエーテルもしくはビニルエチルエーテルのようなビニルエーテル、ビニルアセテートもしくはビニルプロピオネートのようなエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、およびエチレン、プロピレンもしくはスチレンとのコポリマーである。成分の一つが酸機能を有さないようなコポリマー酸において、その含量は70モル%を越えず、充分な水溶性を得るために50モル%以下とすることが好ましい。例えばヨーロッパ特許25 55 1-Bに詳細に記載されている種類のアクリル酸およびメタクリル酸とマレイン酸とのコポリマーが特に適していることがわかった。このようなコポリマーは40~90重量%のアクリル酸またはメタ

クリル酸ナトリウム(成分d)は無水物として0~25重量%、好ましくは0.5~22重量%、より好ましくは3~20重量%の量で存在する。多くの場合、硫酸ナトリウムにより吸着剤の粒子構造およびフラッシング挙動が大きく向上し、同時に、その見掛け密度が大きくなり、包装および輸送容積を減少することができる。

吸着剤は、任意成分(e)としての非イオン性界面活性剤を5重量%まで、好ましくは0~4重量%、より好ましくは0.3~3重量%含むことができる。適当な非イオン性界面活性剤は、特に、12~18個の炭素原子および3~10個のエチレングリコールエーテル基を含む直鎖状またはメチル分枝(オキソ)アルコールのエトキシ化生成物である。他の好適な非イオン性界面活性剤は、疎水部分およびグリコールエーテル基における炭素原子数において上記脂肪アルコールエトキシレートに相当する、ビシナルジオール、アミン、チオアルコールおよび脂肪族アミドのエトキシ化生成物である。アルキル基に5~12個の炭素原子を有し3~10個のエチレングリコールエーテル基を有するアルキルフェノールポリグリコールエ

クリル酸および60~100重量%のマレイン酸を含む。45~85重量%のアクリル酸および55~15重量%のマレイン酸が存在するコポリマーが特に好ましい。

ホモポリマーまたはコポリマーの分子量は、通常、2000~150000、好ましくは5000~100000である。その吸着剤中における含量は、ナトリウム塩として、1~12重量%、好ましくは1.5~8重量%、より好ましくは2~5重量%である。粒子の耐摩耗性は、ポリ酸またはその塩の含量が増加すると向上する。1.5重量%の含量で、多くの目的に充分な耐摩耗性が得られる。2~5重量%のポリ酸のナトリウム塩を含む混合物により最良の耐摩耗性が得られる。

一つの好ましい態様において、石鹸(b)のポリマー酸ナトリウム塩(c)に対する重量比は2.5:1~1:5、好ましくは1.5:1~1:4である。これらの範囲は良好なフラッシング特性において優れている。これから大きくそれると、特にポリマー酸成分を減少させて石鹸含量を増加させると好ましくない値が得られる。

ーテルを使用することもできる。最後に、プルロニクス(Pleuronic)の商品名で市販されているエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックポリマーも好適な非イオン性界面活性剤である。粒状吸着剤の製造において使用される出発物質が、界面活性剤が分散安定剤として機能する水性ゼオライト分散液の場合、非イオン性界面活性剤が存在してよい。個々の場合において、非イオン性界面活性剤はDE 25 27 388(米国特許第4,072,622号)に記載されている種類の他の分散安定剤により完全にまたは部分的に置換されてもよい。

100重量%にするバランス水は、結合状態または遊分として存在するが、大部分の水がゼオライトに結合している。145℃の乾燥温度で(吸着剤基準で)約8~18重量%の水を除去することができる。ゼオライト含量に応じて、ゼオライトの結晶格子に組み込まれた水に相当する更に4~8重量%の水が焼成温度(800℃)で放出される。

吸着剤の平均粒子寸法は0.2~1.2μmであり、粒子寸法が0.

0.5 μ m以下のフラクシオンは1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下であり、粒子寸法が2 μ mより大きいフラクシオンは5重量%を超えない。好ましい懸濁において、少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%の粒子の寸法は0.1~1.2 μ mであり、寸法が0.1~0.05 μ mのフラクシオンは好ましくは3重量%を超えない、より好ましくは1重量%を超えず、寸法が0.1~0.2 μ mのフラクシオンは20重量%以下、特に10重量%以下であり、粒子寸法が1.2~2 μ mのフラクシオンは10重量%を超えない、特に5重量%を超えない。

吸着剤の見掛け密度は350~680 g/l、好ましくは400~650 g/lである。吸着剤は、本質的に、非常に良好な流動特性を示す丸い粒子からなる。この非常に優れた流動特性は、液状または半液状洗剤成分、特に非イオン性界面活性剤を高含量で粒子に含浸させた場合でさえ顕著である。これらの吸着成分の含量は、吸着体基準で10~35重量%、好ましくは15~30重量%であってよい。

少なくとも8に調節し、適当なアルカリ過剰を提供して、噴霧中にpHが8より低くならないように、アルカリ金属ヒドロキシド、特にNaOHを添加することが薦められる。ゼオライトの活性低下につながるこのようなpHの低下は、乾燥ガス中の二酸化炭素により引き起こされ得る。充分なアルカリ保存を達成するNaOHの添加量は例えば3重量%に達してよいが、通常、0.2~1重量%で充分である。

水性スラリー中の無水成分の含量は、好ましくは、43~50重量%である。水性スラリーは、粘度が2000~20000 cP、通常、8000~14000 cP、であって、温度が50~100°Cであることが最も好ましい。噴霧乾燥圧力は、通常、20~120バール、好ましくは30~80バールである。通常、加熱ガスまたは燃料油の燃焼により得られる乾燥ガスは、スラリーに対して向流として流れるのが最も好ましい。複数の高压ノズルを通して上部に水性スラリーが噴入されるいわゆる乾燥塔を用いる場合、管状通路で(すなわち、塔の下部に入る直前に)測定した入口温度は、

本発明は、本発明の粒状吸着剤の製造方法にも関する。この方法は、成分(a)~(c)、および要すれば(d)、(e)および更にアルカリ金属ヒドロキシドを含んでなり、無水物成分合計が40~55重量%である水性スラリーをノズルから塔に噴入し、入口温度150~280°Cおよび出口温度50~120°Cの乾燥ガスにより145°Cで8~18重量%を除去することのできる水分含量に乾燥することを特徴とする。

水性スラリーは、液化に必要な水を添加して、乾燥または水性成分を混合することにより調製することができる。ゼオライトは、噴霧乾燥粉末または粒状あるいは含水フィルターケーキまたは水性分散液として使用することができる。噴霧乾燥ゼオライト粒子を出発物質として使用する場合、既にポリマー及び/又は硫酸ナトリウムまたはそれらの一部分を含んでいてよい。ポリマーカルボン酸の塩または石鹼の代わりに、相当する遊離酸を組み込んでもよく、塩形成に必要なアルカリを別に添加してよい。更に、水性ゼオライト懸濁液またはむしろスラリーをアルカリ性にする、すなわち、pHを

150~280°C、好ましくは170~250°Cである。塔を出る湿分含有度ガスの典型的な温度は、50~130°C、好ましくは55~115°Cである。噴霧乾燥プロセスは、噴霧乾燥生成物が上述の分布を有するように行われる。存在するいかなる微粒子および粗粒子も、更なる加工の前によりにより除去される。非イオン性界面活性剤を含浸した吸着剤のフラッシュング歩数は、微粒子含量の増加により悪化することがわかった。

吸着剤に非イオン性界面活性剤を含浸すべき場合、非イオン性界面活性剤は、熱いうちにおよび冷却後または冷却後再加熱して噴霧乾燥生成物に噴霧することができる。非イオン性界面活性剤を35~60°C、好ましくは40~50°Cに加熱することにより、吸着工程が促進される。上述の量比および製造条件に従えば、粒子の耐摩耗性および寸法安定性は非常に高く、よって、新しく調製した、しかし特別に冷却および要すれば再加熱して準備した粒子でさえ、微小物または比較的粗い塊を形成することなく、通常の噴霧混合条件下に、液体添加剤で処理し、混合し、輸送することができる。

液体添加剤の適用後、粒子を、要すればダスティングまたは微粉砕粉末で表面被覆することができる。このようにして、その流動特性をさらに向上させ、その見掛け密度 わずかに高くすることができる。適当なダスティング粉末は、粒子寸法が0.001 μ m〜せいぜい0.1 μ m、好ましくは0.05 μ m以下であり、添加剤を加えた吸着剤基準で0.03〜3重量%、好ましくは0.05〜2重量%の量で適用することができる。適当なダスティング粉末は、例えば、微粉末状のゼオライト、シリカエアロゲル（エアロシル：登録商標）、無色または二酸化チタンのような着色顔料、および粒子またはむしろ洗剤粒子のダスティングのために既に提案されている微粉末ナトリウムトリポリホスフェート、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムおよびカルボキシメチルセルロースのような他の粉末状物質である。特にそのフラッシング特性が結果として向上することがないので、本発明の生成物には、通常、そのようないかなる処理を施す必要もない。

吸着すべき添加剤は、典型的に洗剤および清浄製剤に使用される

化の異なる化合物の水溶性または水分散性混合物である。工業用アルコールシレートにおいて、EOまたはPO基の数は統計的平均値に相当する。

適当なエトキシ化脂肪アルコールの例は、3〜12個のEOを有するC₁₂₋₁₈ヤシ油アルコール、4〜16個のEOを有するC₁₂₋₁₈獣脂アルコール、4〜12個のEOを有するオレイルアルコール、および他の天然脂肪アルコール混合物から得られる相当する鎖長およびEO分布を有するエトキシ化生成物である。適当なエトキシ化オキシアルコールは、例えば、5〜10個のEOを有するC₁₂₋₁₈および6〜12個のEOを有するC₁₂₋₁₈の組成を有するものである。エトキシ化の低いアルコールと高いアルコールの混合物は脂性汚れおよび鉱物汚れの両方に関する洗浄性において優れており、そのような混合物の例は、例えば、3〜6個のEOを有する獣脂アルコールと12〜16個のEOを有する獣脂アルコールとの混合物、または3〜5個のEOを有するC₁₂₋₁₈オキシアルコールと8〜12個のEOを有するC₁₂₋₁₈オキシアルコールとの混

種類の既知の非イオン性界面活性剤からなっており、他の適当な添加剤は、特に脂性汚れに関する洗剤および清浄製剤の洗浄力を向上させ、粒状洗剤に容易に組み込むことのできる有機溶媒である。酵素、殺菌剤、芳香剤、漂白活性剤、柔軟剤、蛍光増白剤およびアニオン性またはカチオン性界面活性剤のような高感度物質も、予め有機溶媒または液状もしくは溶融非イオン性界面活性剤に溶解または分散した後に吸着剤に組み込むことができる。これらの物質は、溶媒または分散剤と共に多孔質粒子に浸透し、他の粉末成分との相互反応が防止される。

吸着剤に結合され、吸着剤と共に流動性混合物として存在する好ましい洗剤成分は、10〜22個、好ましくは12〜18個の炭素原子を有するアルコールから誘導されたポリグリコールエーテル系の液状ないしペースト状非イオン性界面活性剤である。これらのアルコールは飽和またはオレフィン性不飽和、直鎖状または2-位がメチル分岐（オキシ基）していてもよい。そのエチレンオキシド（EO）およびプロピレンオキシド（PO）との反応生成物は、アルコキシル

化合物である。吸着された非イオン性界面活性剤が長い疎水性基を有しエトキシ化が比較的高いような洗剤は、特に好適なフラッシング特性を示す。

驚くべきことに、非イオン性界面活性剤が、黄溶性または不溶性であるが水に分散することができ極性疎水性基を含む化合物を更に含む場合、非イオン性界面活性剤を含まない吸着剤の溶解性およびフラッシング特性を更に向上し得ることがわかった。そのような化合物の例は、部分グリセリドおよび脂肪酸グリコールエステルのような多価アルコールの遊離石鹸形成脂肪酸部分エステル、脂肪酸アミド、アルキレンジアミンおよびヒドロキシアルキルアルケンジアミンの脂肪酸部分アミド、脂肪アミン、四级アンモニウム塩基およびその塩、脂肪アルコールおよび黄溶性アニオン性界面活性剤、例えばオースルホ脂肪酸の二塩である。これらの黄溶性または不溶性化合物の混合物も使用することができる。疎水性残基中の炭素原子の数は少なくとも10個、典型的には12〜18個とすべきである。非イオン性界面活性剤と黄溶性付加化合物との重量比は99:1〜7

0:30である。非イオン性界面活性剤および添加剤を予め互いに混合しておくことが吸着剤の成功に重要である。個々の成分を吸着剤に順次適用することは、溶解性またはフラッシング挙動の向上にはつながらない。

この種の好ましい例は、水素処理されていても良いヤシ油、獣脂およびナタネ油脂肪酸、獣脂脂肪酸部分グリセリドとヒドロキシエチルエチレンジアミンの獣脂脂肪酸部分アミド、二獣脂アルキルジメチルアンモニウムクロライドおよび水素化C₁₈₋₂₂脂肪酸から誘導されたα-スルホ脂肪酸の二ナトリウム塩との混合物である。

非イオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤と添加剤との混合物を含浸した粒状吸着剤は、任意の割合で、噴霧乾燥または粒状化により得ることのできる他の粉末状ないし粒状洗剤または洗剤成分、または漂白剤もしくは既知の組成の漂白剤含有洗剤と混合することができる。不必要な摩耗またはダスト形成が起こらないので、吸着剤の好ましい流動特性および高い粒子安定性はかなり有利である。その部分としての粉末混合物は、貯蔵安定性で、ケーキングま

して使用された。使用したポリカルボン酸は、分子量70000のアクリル酸とマレイン酸のコポリマーのナトリウム塩（ソカラン(Sokalan:登録商標)）である。

噴霧乾燥すべき生成物に対して向流に326℃(管状通路内で測定)の乾燥ガスが流れる塔に、温度85℃および粘度10200cP、sのスラリーを40気圧の加圧下に噴入した。乾燥ガスの出口温度は60℃であった。噴霧乾燥塔を出る粒状吸着剤は、f)水19.2pbwを含んでいた。

分子ふるいにより決定した粒子範囲は以下の質量分布を示した。

μm	1.6以上	0.8まで	0.4まで	0.2まで	0.1まで	0.1以下
質量%	0	2	39	51	7	0

重量/ℓは560g/ℓであった。

混合および輸送要素および噴霧ノズルを備えた水平配置円筒状ドラムを有する噴霧混合装置（レディゲ(LÜDIGE)キサー）中で約50℃に加熱された非イオン性界面活性剤または界面活性剤混合物と共に粒子を噴霧した。吸着剤の温度は20℃であった。溶融した界

面活性剤は非イオン性界面活性剤押出しの傾向を示さない。実際の適用において、これは、既知の吸着剤と比べて特に良好なフラッシング動を示す。

実施例1~4

攪拌混合容器において、水の存在下に以下の成分を混合してスラリーを形成した（pbw=重量部）。

- a) 0.4 pbwの遊離NaOHを含むゼオライトNaA(無水物)67.3 pbw
- b) アクリル酸/マレイン酸コポリマー(ナトリウム塩)4.0 pbw
- c) ナトリウム石鹸(1:1のC₁₈₋₂₂ヤシ油/獣脂石鹸)2.5 pbw
- d) 硫酸ナトリウム4.5 pbw
- e) 5個のEOを含むエトキシ化獣脂脂肪酸アルコール2.1 pbw

使用したゼオライトは、165mgCaO/gのカルシウム結合能および3ミクロンの平均粒子寸法を有し、寸法が20ミクロン以上の粒子は含まなかった。それは48重量%の無水ゼオライト、1.5重量%の成分(e)および53.1重量%の水を含む水性分散液と

面活性剤は(含浸粒子の最終重量を基準に)、

- 1) 5個のEOを有する獣脂アルコール18.0重量%、
- 2) 3個のEOを有するヤシ油アルコールと5個のEOを有する獣脂アルコールの1:4混合物15.5重量%、
- 3) (2)のエトキシレート15.2重量%および水素化獣脂脂肪酸0.3重量%、および
- 4) (2)のエトキシレート15.2重量%および獣脂脂肪酸部分グリセリドとヒドロキシエチルエチレンジアミンの獣脂脂肪酸アミドとの1:1混合物0.3重量%を含んでいた。

生成物の見掛け密度は、含浸により650から700g/ℓに上昇した。粒状噴霧乾燥ゼオライトNaA(C1)およびDE 34 44 960により製造した石鹸非含有キャリアー物質(C2)を比較のために使用し、同様に処理した。

その流動特性を決めるために、1ℓの粉末を出口端が閉じた下記寸法の漏斗に注入した。

上部開口直径	150mm
下部開口直径	10mm
円錐漏斗部分の高さ	230mm
下部円筒状付属部分の高さ	20mm
円錐部分の傾斜角度	73°

比較のために以下の粒子範囲の乾燥濾砂を使用した。

mm 1.5以下 0.8まで 0.4まで 0.2まで 0.1まで

重量% 0.2 11.9 54.7 20.1 3.1

出口開口から放出後の乾燥砂の流出時間を100%とした。本発明の生成物の流動性をこの100%の値に基づき%で表した。75%以上の値を非常に良好とみなす。

別の一通の試験において、臨界条件下に操作されている家庭用洗機種の分配コンパートメントに相当する模擬条件下にフラッシング挙動を試験した。100gの生成物を試験装置[ファヌシ(ZANUS SSI)分配チャンネル]に導入し、1時間静置後、水道水10ℓを90秒間で導入した。10ℓをフラッシングした後、残留物

14個のEOを有する脂肪アルコール 4.0%

ゼオライトNaA(無水物) 20.5%

ソーダ 15.0%

コポリマー (b) 5.0%

ナトリウムヒドロキシエタジホスホネート 0.5%

硫酸ナトリウム 1:3.3 3.0%

カルボキシメチルセルロース 1.6%

硫酸ナトリウム 18.0%

水 12.3%

結果を以下の表に示す。

実施例	流動性	フラッシング挙動	
		D不使用	D使用
1	82	B 2	A 8
2	81	B 1	A 6
3	80	A 5	A 5
4	80	A 6	A 4

を湿潤状態で再秤量し、重量の30%を水として引いた。フラッシング挙動を以下の採点系で評価した。

A = 完全なフラッシング(数字は必要な水のℓ数を表す。)

B = 10g以下の残留物(数字は残留物のg数を表す。)

C = 10g以上の残留物(g数を表す。)

AおよびBは非常に良好ないし實際上満足できる値である。Cは不満足なフラッシング挙動を示す。

吸着剤はA 5のフラッシング符号を与えられた。洗剤を添加していない含浸吸着剤、および、抑泡剤、酵素、芳香剤および漂白活性剤を含む粒状成分5部、過ホウ酸ナトリウム20部および塔粉末50部からなる洗剤75部と含浸吸着剤25部との混合物(下記表において欄最上部に「D使用」と記載。)を用いて、別の2種類の試験を行った。

塔粉末は以下の組成(重量%で示す。)を有していた。

n-ドデシルベンゼンスルホネート(ナトリウム塩) 17.6%

脂肪石鹸(ナトリウム塩) 2.5%

C 1 58 C 48 C 11

C 2 80 C 48 C 40

実施例5

実施例1と同様に方法で以下の組成(重量%で表す。)を有する粒子を調製した。

(a) 0.35%の遊離NaOHを含むゼオライト(無水物)60.0%

(b) アクリル酸/マレイン酸コポリマー(ナトリウム塩)5.2%

(c) 脂肪ナトリウム石鹸2.0%

(d) 硫酸ナトリウム13.2%

(e) 5個のEOを有する脂肪脂肪アルコール1.85%

(f) 水17.4%

重量/ℓは590g/ℓであった。分子ふるいにより以下の粒子サイズ分布が得られた。

mm 1.6以下 0.8まで 0.4まで 0.2まで 0.1まで 0.1以下

重量% 8 2 41 50 8 —

実施例1に記載したように、吸 剤84pbwに噴霧混合装置中の
実施例2に相当する溶融界面活性剤混合物16pbwを含浸させた。
生成物の見掛け密度は710g/lであり、流動性が80%であり、
フラッシング試験においてA 8の符号が与えられた。これらの粒
子20pbw、実施例1〜4で使用した噴霧乾燥洗剤80pbw、過ホウ
酸ナトリウム15pbwおよび他の粒状成分5pbwの混合物は同様の条
件下に行ったフラッシング試験においてA 8の符号が与えられた。

実施例6

実施例1に従って製造された粒状吸着剤は下記組成(重量%で表
す。)を有していた:

(a) 0.8%のNaOHでアルカリ性にしたゼオライト60.0
%

(b) 獣脂/ヤシ油石鹸1:1(ナトリウム塩)3.0%

(c) アクリル酸/マレイン酸コポリマー(ナトリウム塩)2.2
%

量)と無水硫酸ナトリウムとの混合物からなっていた。更に、ナト
リウムポリアクリレート(MW32000)、ヤシ油/獣脂石鹸およ
び水酸化ナトリウムをスラリーに混入した。スラリーの含水量(ゼ
オライトに結合している水を含む)は52.5重量%であった。温度
88℃のスラリーを、乾燥ガスの入口温度を130℃および出口温
度を67℃として、噴霧乾燥塔の向流プロセスにより噴霧乾燥した。

粒子は以下の組成(重量%)を有していた:

ゼオライト(無水物) 59.0%

NaOH 0.6%

石鹸 2.4%

ナトリウムポリアクリレート 2.5%

硫酸ナトリウム 18.0%

水17.5%

粒子寸法は1.2~0.1mm、平均粒子寸法は0.3mm、見掛け密
度は600g/lであった。実施例2の脂肪アルコールエトキシレ
ート混合物(含浸物基準で)16重量%を含浸した後、フラッシング試

(d) 硫酸ナトリウム15.2%

(e) 5個のEOを有する獣脂アルコール1.8%

(f) 水17.0%

ふるいにより微小および粗いフラクションを除去した後、生成物
の見掛け密度は580g/lであり、以下の粒子寸法分布を有してい
た。

mm	1.6超	0.8まで	0.4まで	0.2まで	0.1まで	0.1以下
重量%	0	8	38	50	4	0

粒子82重量%に、5個のEOを有するC₁₂₋₁₄オキソアルコー
ル18重量%を含浸した。処理生成物はフラッシング試験において
B 5の符号が与えられた。生成物30pbw、噴霧乾燥洗浄粉末60p
bwおよびパーボレートモノヒドレート10pbwの混合物はB 1の符
号が与えられた。

実施例7

噴霧乾燥ゼオライト粒子を用いて水性スラリーを調製した。粒子
は、ゼオライト(焼成温度において20重量%を除去し得る水分含

量でB 2の符号が与えられ、実施例6の洗浄粉末と混合した後、A
8の符号が与えられた。

U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE TO BE SUPPLEMENTED BY THE SECRETARY OF THE ARMY		
Division of Commerce, with information, where appropriate, of the Secretary of the Army		
Category	Division of Commerce, with information, where appropriate, of the Secretary of the Army	Reference to State No.
A	DE, A, 3316513 (J.A. BENCKISER GmbH) 8 November 1984, see claims 1-4, 8-11, 13-15	1,7,9,10
A, P	EP, A, 0289767 (DEGUSA AG) 9 November 1984 see the whole document	1,2,4,6,7, 9-14

EP 8900587
SA 28920

This notice may be passed freely without reference to the points discussed and in the above-mentioned international treaty report. The structure is as contained in the European Patent Office EPO No. 40 10/80/89. The European Patent Office is in no way liable for them particularly which are merely given for the purpose of information.

Process document closed to external request	Publication date	Process finally concluded	Publication date
EP-A- 0184794	18-08-86	DE-A- 3444960 JP-A- 61138697 US-A- 4707290	12-08-86 26-08-86 17-11-87
EP-A- 0050894	05-05-82	US-A- 4343713 CA-A- 1157343 JP-A- 57131297	10-08-82 22-11-83 14-08-82
US-A- 4483073	28-07-87	DE-A- 3504450 AU-B- 571768 AU-A- 5218286 EP-A- 0195127 JP-A- 61183397	14-08-86 21-04-88 14-08-86 24-09-86 16-08-86
DE-A- 3316513	08-11-84	CH-B- 640560 NL-A- 8401239	15-05-87 03-12-84
EP-A- 0289767	09-11-88	DE-A, C 3715052 JP-A- 63287550	17-11-88 24-11-88

For more details about this agency, see Official Journal of the European Union, L 26, 12/1

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

C 11 D 11/02
 //(C 11 D 10/04
 1:72
 3:12
 3:37
 9:02)

7614-4H

⑥発明者 ビオツホ、ロートハール

ドイツ連邦共和国 デイ-4000 デュッセルドルフ、ノーストホフ
 フェンシュトラアセ 40番

⑦発明者 フォークト、ギユンター

ドイツ連邦共和国 デイ-4154 テーニスフォルスト 2、ブルツ
 クナーシュトラアセ 13番

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成8年(1996)11月5日

【公表番号】特表平3-504734
 【公表日】平成3年(1991)10月17日
 【年通号数】
 【出願番号】特願平1-505506
 【国際特許分類第6版】

C11D 17/06
 B01J 20/22
 C11D 10/04
 11/02
 //(C11D 10/04
 1:72
 3:12
 3:37
 9:02)

【F I】

C11D 17/06 9546-4H
 B01J 20/22 C 9538-4D
 C11D 10/04
 11/02 9546-4H

手続補正書

平成 8 年 5 月 20 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成01年特許願第505506号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・
 アクチュエン

3. 代理人

住所 〒540
 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル
 青山特許事務所
 電話 (06)949-1261
 FAX (06)949-0361

氏名 弁護士 (4314) 青山 俊



4. 補正命令の日付

発給(出願審査請求と同時に)

5. 補正の対象

(I) 明細書
 (II) 請求の範囲

6. 補正の内容

次の箇所を補正します。

(1) 明細書

- (1)第1頁第6行、「フラッシング」の後に「(洗い流し)」を挿入する。
- (2)第4頁下から第2行、「および」とあるを「または」と訂正する。
- (3)第5頁第10～11行、「0.05mm以下」とあるを「0.05mm未満」と訂正する。
- (4)第5頁第11行、「以上」とあるを「超」と訂正する。
- (5)第11頁第1行、「以下の」とあるを「より小さい」と訂正する。
- (6)第19頁下から第1行、「その部分としての」とあるを削除する。
- (7)第21頁第10行、「以上」とあるを「超」と訂正する。
- (8)第21頁下から第2～1行「混合物と共に粒子を」とあるを、「混合物を粒子に」と訂正する。

(II) 請求の範囲

別紙の通り。

以上

(別紙)

請求の範囲

1. (a)ゼオライトNaA型結合水含有カチオン交換性樹脂品性合成ナトリウムアルミノシリケートまたはそれとゼオライトNaXとの混合物45～75重量%（無水物基準）、

(b)実質的飽和C₁₁₋₁₈脂肪酸から誘導されたナトリウム及び又はカリウム石鹸型の石鹸1～6重量%、

(c)アクリル酸、メタクリル酸及び又はマレイン酸の水ポリマーまたはコポリマーおよびその水溶性塩（ナトリウム塩として）1～12重量%、

(d)硫酸ナトリウム0～25重量%、

(e)ポリグリコールエーテル基を有する非イオン性界面活性剤0～5重量%、および

(f)水10～24重量%

を含んでなり、平均粒子寸法が0.2～1.2 μ m、粒子寸法0.05 μ m未満のフラクシオンが1重量%以下、粒子寸法2 μ m以上のフラクシオンが5重量%未満および見掛け密度が350～680g/lであり、洗剤および洗浄剤の液状ないしペースト状成分に対する吸着能が高くクラッキング挙動の向上した粒状吸着剤。

2. 最終の処理生成物を基準にして10～35重量%の少なくとも一種の非イオン性界面活性剤が含まれた請求項1に記載の吸着剤。

3. 非イオン性界面活性剤が、水に不溶性または貧溶性の疎水性基含有化合物と混合されている請求項2に記載の吸着剤。

4. 成分(a)～(c)、および仮すれば(d)および(e)からなり、無水物成分含量が40～55重量%である水性スラリーをノズルにより塔に吸入し、入口温度150～280℃および出口温度50～120℃の乾燥ガスにより145℃で8～18重量%を除去することのできる水分含量に乾燥することを特徴とする請求項1に記載の吸着剤の製造方法。

5. 噴霧乾燥吸着剤を液状または熔融非イオン性界面活性剤または界面活性剤混合物と混合することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の非イオン

性界面活性剤を含浸した吸着剤の製造方法。

8. 請求項2または3記載の含浸吸着剤を含むことを特徴とする、粉末状ないし粒状の調製塩含有ないし調製塩含有洗剤。